



PCT/EP 00 / 06423  
10/031135 #2

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 11 SEP 2000	
WIPO	PCT

EP 00 / 06423

### Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

E J K W

### Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

### Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

## PRIORITY DOCUMENT

Bern, 13. Jan. 2000

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

  
Rolf Hofstetter



де 19

Вториче Инженер

отутите  
4 otutite

**Patentgesuch Nr. 1999 1304/99**

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:  
Härtbare Zusammensetzung.

Patentbewerber:  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel

Anmeldedatum: 14.07.1999

Voraussichtliche Klassen: C09G



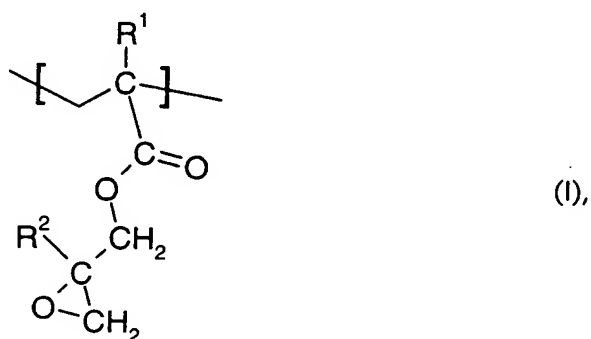
Härtbare Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine härtbare Zusammensetzung auf Basis von sauren Polyestern und von bestimmten Polyglycidylverbindungen und eine Pulverlackzusammensetzung auf deren Basis.

Die JP-A-Sho 57-108166 offenbart eine härtbare Zusammensetzung und deren Verwendung als Pulverlack, wobei die Zusammensetzung

- (A) 60 bis 96 Gewichtsteile eines Polyesters, der eine Säurezahl von 20 bis 200 mg KOH pro Gramm, einen Erweichungspunkt von 80 bis 150°C sowie ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1000 bis 10000 aufweist,
- (B) 3 bis 40 Gewichtsteile eines Glycidylgruppen aufweisenden Acrylpolymeren mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 300 bis 5000,
- (C) 1 bis 20 Gewichtsteile eines weiteren Epoxidharzes enthält, bei dem es sich unter anderem um Diglycidylterephthalat und Triglycidylisocyanurat handeln kann, sowie
- (D) einen Beschleuniger für die Reaktion von Epoxidgruppen mit Carboxylgruppen.

Als Komponente (B) werden Polymere oder Copolymere eingesetzt, die gleiche oder verschiedene wiederkehrende Strukturelemente der Formel (I) enthalten:



wobei die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen.

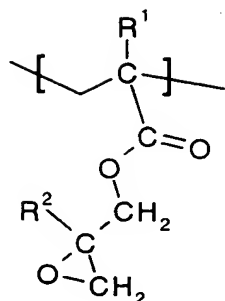
Die genannten Zusammensetzungen enthalten, wie sich aus den oben genannten Mengenangaben ergibt, mindestens etwa 2,5 Gewichtsprozent der Komponente (B),

bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C). Das Verlaufsverhalten der Zusammensetzungen ist aber im allgemeinen noch nicht befriedigend. So besteht insbesondere die Gefahr, dass bei Verwendung dieser Zusammensetzungen zur Herstellung von Pulverlackbeschichtungen der bekannte Orangenschaleneffekt auftritt, das heisst, sich eine Beschichtung mit sehr unebener Oberfläche bildet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass sich das Verlaufsverhalten der oben genannten härtbaren Zusammensetzungen wesentlich verbessert und dennoch gehärtetes Material mit hervorragenden physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften, erhältlich ist, wenn als Komponente (B) der Zusammensetzungen maximal 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), eines oder mehrerer Polymere oder Copolymere verwendet wird, die jeweils einen Epoxidgehalt von mindestens 4 Äquivalenten pro Kilogramm und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 800 bis 20000 aufweisen und die gleiche oder verschiedene wiederkehrende Strukturelemente der oben schon genannten Formel (I) enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine härtbare Zusammensetzung, enthaltend:

- (A) 80 bis 97,9 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), einer Polyesterkomponente mit einer Säurezahl von insgesamt 10 bis 40 mg KOH pro Kilogramm der Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyestern mit freien Carboxylgruppen;
- (B) 0,2 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), einer Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren oder Copolymeren, die jeweils einen Epoxidgehalt von mindestens 3 Äquivalenten pro Kilogramm und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 800 bis 20000 aufweisen und die gleiche oder verschiedene wiederkehrende Strukturelemente der Formel (I) enthalten;



(I),

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen; sowie

- (C) eine Komponente, bestehend aus einer oder mehreren monomeren Polyglycidylverbindungen mit einem Epoxidgehalt von mindestens 4 Äquivalenten pro Kilogramm und einem Molekulargewicht von maximal 600, wobei die Menge der Komponente (C), angegeben in Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), der Differenz zwischen 100 und der Summe der auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) bezogenen Prozentgehalte der Komponenten (A) und (B) entspricht; und
- (D) einen Beschleuniger für die Reaktion von Epoxidgruppen und Carboxylgruppen, wobei weiterhin die Komponente (B) 5 bis 95 Prozent des Gesamtgewichts der Komponenten (B) und (C) ausmacht und das molare Verhältnis von Glycidylgruppen zu Carboxylgruppen in der Zusammensetzung 1,3:1 bis 1:1,3 beträgt.

Härtbare Zusammensetzungen gemäss der vorliegenden Erfindung zeichnen sich unter anderem durch ein sehr gutes Verlaufsverhalten aus und ergeben ein gehärtetes Material, das eine hohe Vernetzungsdichte und hervorragende mechanische Eigenschaften aufweist.

Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise als Klebstoff, Giessharz oder Pressmassen, wobei nach Wunsch noch weitere auf dem jeweiligen Anwendungsfeld übliche Komponenten zugemischt werden können.

Besonders bevorzugt sind Pulverlackzusammensetzungen, die die erfindungsgemässen Zusammensetzungen als härtbare Komponentensystem enthalten. Einen weiteren

Gegenstand der Erfindung bilden daher Pulverlackzusammensetzungen auf Basis der erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen.

Die Polyesterkomponente (A) bildet vorzugsweise 85 bis 96, insbesondere 88 bis 95 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), der erfindungsgemässen Zusammensetzungen.

Die Säurezahl von 10 bis 40 mg KOH pro Kilogramm gilt für die Polyesterkomponente insgesamt, entspricht also bei Verwendung mehrerer verschiedener Polyester der durchschnittlichen Säurezahl der Gesamtheit dieser Polyester. Bevorzugt sind erfindungsgemässe Zusammensetzungen, bei denen die Polyesterkomponente (A) eine Säurezahl von insgesamt 20 bis 40, bevorzugt 22 bis 38 mg KOH pro Kilogramm der Komponente aufweist.

Die Polyester der Komponente (A) sind zweckmässigerweise bei Raumtemperatur (15 bis 35°C) fest und weisen z. B. ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 1000 bis 10000 auf. Das Verhältnis von  $M_w$  (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) zu  $M_n$  liegt bei diesen Polyestern im allgemeinen zwischen 2 und 10. Für die vorliegende Erfindung gut geeignet sind beispielsweise Polyester mit freien Carboxylgruppen, die ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel  $M_w$  aus GPC-Messung mit Polystyroleichung) von 4000 bis 15000, insbesondere von 6500 bis 11000 und eine Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ) von 35 bis 120 °C, vorzugsweise von 50 bis 90 °C aufweisen.

Polyester, wie die erwähnten, sind z. B. in der US-A-3,397,254 oder der EP-A-0 600 546 beschrieben. Für die vorliegende Erfindung geeignete Polyester sind Kondensationsprodukte von difunktionellen, trifunktionellen und/oder polyfunktionellen Alkoholen (Polyolen) mit Dicarbonsäuren und gegebenenfalls trifunktionellen und/oder polyfunktionellen Carbonsäuren, oder mit entsprechenden Carbonsäureanhydriden. Als Polyole kommen beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, die Propylenglycole, Butylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Neopentandiol, Isopentylglycol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Hexantriol, Trimethyloethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Cyclohexandiol oder 1,4-



Dimethylolcyclohexan zur Anwendung. Als Dicarbonsäuren geeignet sind z. B. Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, methylsubstituierte Derivate der genannten Säuren, Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäuren, z. B. 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäuren, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure usw. Geeignete Tricarbonsäuren sind z. B. aliphatische Tricarbonsäuren, wie 1,2,3-Propantricarbonsäure, aromatische Tricarbonsäuren, wie Trimesinsäure, Trimellitsäure und Hemimellitsäure oder cycloaliphatische Tricarbonsäuren, wie 6-Methyl-cyclohex-4-en-1,2,3-tricarbonsäure. Geeignete Tetracarbonsäuren sind z. B. Pyromellitsäure oder Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure. Sehr häufig basieren insbesondere kommerziell verfügbare Polyester auf Neopentylglycol und/oder Trimethylolpropan als wesentlichen alkoholischen Monomerbestandteilen sowie auf Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Trimellitsäure als wesentlichen Säuremonomerkomponenten.

Die Komponente (B) bildet vorzugsweise 0,7 bis 2, insbesondere 0,7 bis 1,8 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), der erfindungsgemässen Zusammensetzungen. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Komponente (B) 5 bis 50, insbesondere 7,5 bis 25 Prozent des Gesamtgewichts der Polyglycidylkomponenten (B) und (C) ausmacht.

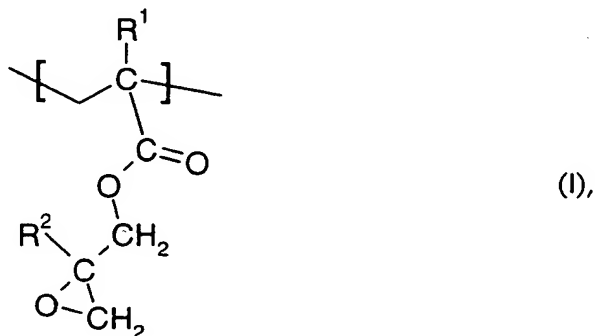
Die Polymere und Copolymere, die die Komponente (B) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen bilden, weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 1000 bis 10000 aufweisen. Die Polymere und Copolymere können beispielsweise durch eine übliche radikalische Polymerisation eines Monomers, ausgewählt aus Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat,  $\beta$ -Methylglycidylacrylat und  $\beta$ -Methylglycidylmethacrylat, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Menge radikalisch polymerisierbarer Comonomere hergestellt werden. Die Polymerisation kann z. B. erfolgen, indem man die Monomeren in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat und Methylisobutylketon oder in Gemischen der genannten Lösungsmittel löst und in Gegenwart eines geeigneten Initiators, wie z. B.  $\alpha, \alpha'$ -Azo-

isobutyronitril oder Dicumylperoxid, erhitzt, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenabbruchmittels, wie z. B. Allylglycidylether. Als Comonomere eignen sich z. B. (Meth)acrylsäureester, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, sowie insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylate, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat oder Butylmethacrylat, weiterhin beispielsweise Acryl- oder Methacrylnitrile, (Meth)acrylamide sowie Vinylverbindungen, z. B. Vinylaromaten, insbesondere Styrol und Styrolerivate.

Ebenso ist es aber auch möglich, ein Poly(meth)acrylsäurepolymer oder ein Poly(meth)-acrylsäurecopolymer nach einer der üblichen Methoden zu glycidylisieren, z. B. durch Umsetzung des Polymers oder Copolymers mit einem Überschuss von Epichlorhydrin in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wonach die hierbei erhaltenen Polyhalogenhydrinester mit einem Chlorwasserstoff bindenden Mittel dehydrochloriert werden.

Die Komponente (B) besteht vorzugsweise aus Polymeren oder Copolymeren, die jeweils einen Epoxidgehalt von mindestens 5, bevorzugt von mindestens 6 Equivalenten pro Kilogramm aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Komponente (B) aus Polymeren gebildet ist, die im wesentlichen aus gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (I) bestehen:



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen, insbesondere wenn R<sup>2</sup> in Formel (I) für ein Wasserstoffatom steht.

Die Polyglycidylkomponente (C) schliesslich bildet vorzugsweise 0,1 bis 38, insbesondere 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), der erfindungsgemässen Zusammensetzungen.

Die Komponente (C) besteht aus einer oder mehreren Polyglycidyl- oder Poly( $\beta$ -methyl)-glycidylverbindungen mit einem Epoxidgehalt von jeweils mindestens 4 Äquivalenten pro Kilogramm. Bei diesen Verbindungen handelt es sich im Gegensatz zu den Polyglycidylverbindungen, die die Komponente (B) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen bilden, um monomere Verbindungen mit einem Molekulargewicht (hiermit ist im vorliegenden Fall die sich theoretisch für die jeweiligen Verbindungen ergebende Summe aus den Gewichten der Atome des Moleküls gemeint) von maximal 600, beispielsweise um entsprechende, vorzugsweise bei Umgebungstemperatur feste, Diglycidyl- oder Triglycidylverbindungen oder um entsprechende Polyglycidylverbindungen mit einer noch grösseren Anzahl von Glycidylgruppen pro Molekül.

Vorzugsweise besteht die Komponente (C) der Zusammensetzungen aus einer oder mehreren Glycidylverbindungen mit einem Epoxidgehalt von mindestens 5 , insbesondere von mindestens 6 Äquivalenten pro Kilogramm.

Beispiele von Glycidylverbindungen, die als Komponente (C) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen geeignet sind, sind unter anderem Trimellitsäuretriglycidylester, Triglycidylisocyanurat, Hexahydroterephthalsäurediglycidylester, insbesondere trans-Hexahydroterephthalsäurediglycidylester, Hexahydroisophthalsäurediglycidylester, Hexahydrotrimellitsäuretriglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester und Cyclohexandimethanoldiglycidylether.

Für die erfindungsgemässen Zusammensetzung ist es weiterhin bevorzugt, wenn der Epoxidgehalt der Komponenten (B) und (C) zusammen ebenfalls mindestens 5 , bevorzugt mindestens 6 Äquivalente pro Kilogramm des Gemisches der beiden Komponenten beträgt.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weisen bevorzugt einen leichten molaren Überschuss an Epoxidgruppen auf. So beträgt das molare Verhältnis von Glycidylgruppen zu Carboxylgruppen in den Zusammensetzungen vorzugsweise 1,3:1 bis 1:1, z. B. etwa 1,2:1 bis 1,1:1.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten weiterhin als Komponente (D) einen Katalysator für die Reaktion von Epoxidgruppen und Carboxylgruppen, um eine ausreichend schnelle Härtingsreaktion zu ermöglichen. Häufig handelt es sich bei diesen Katalysatoren um ein organisches Amin oder ein Derivat einesamins, insbesondere um ein tertiäres Amin oder eine stickstoffhaltige heterocyclische Verbindung. Bevorzugte Katalysatoren für die Reaktion von Epoxid- mit Carboxylgruppen sind Phenylimidazol, N-Benzyl dimethylamin und 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-7-undecen, gegebenenfalls auf einem Silikatträgermaterial oder Triphenylphosphin, Actiron® NXJ-60 (2-Propylimidazol), Actiron® NXJ-60 P (60 Gew.-% von 2-Propylimidazol auf 40 Gew.-% festem Trägermaterial), Beschleuniger® DT 3126 ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$ ). Der Katalysator oder ein Katalysatorgemisch wird bevorzugt in einer Menge zugesetzt, dass die Gelierzeit des Gemisches bei 180°C etwa 70 bis 400 (bestimmt gemäss DIN 55990), bevorzugt 90 bis 300 Sekunden. Im allgemeinen werden hierfür etwa 0,1 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent des Katalysators benötigt. Kommerziell erhältliche Polyester, die als Bestandteil der Komponente (A) erfindungsgemässer Zusammensetzungen eingesetzt werden, enthalten allerdings in manchen Fällen schon einen gewissen Anteil eines der oben genannten oder eines vergleichbaren Katalysators, der bei dieser Gewichtsprozentangabe zu berücksichtigen ist, wobei die genannten bevorzugten Gelierzeiten als Anhaltspunkt für die noch zuzugebende Menge Katalysator dienen können.

Ausser den genannten Komponenten können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen selbstverständlich weitere Komponenten enthalten, die je nach Anwendungsgebiet der Zusammensetzungen unterschiedlich sein können und dem Fachmann auf dem jeweiligen Gebiet bekannt sind.

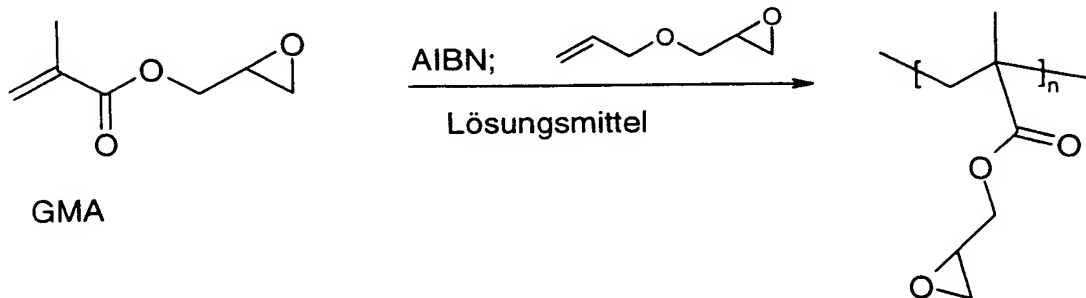
Pulverlackzusammensetzungen auf Basis der erfindungsgemässen Zusammensetzungen können beispielsweise noch in der Lackindustrie übliche Zusatzstoffe in den hierfür üblichen Mengen enthalten, wie unter anderem Lichtschutzmittel, Härtingsbeschleuniger, Farbstoffe, Pigmente, z.B. Titandioxidpigment, Entgasungsmittel, z.B. Benzoin, oder auch zusätzliche Verlaufsmittel. Geeignete Verlaufsmittel sind z.B. Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral, Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon, Glycerin, Acrylmischpolymerisate, wie sie z.B. unter den Bezeichnungen Modaflow® oder Acryliron® erhältlich sind.

Erfindungsgemässe Pulverlacke können durch einfaches Mischen der Bestandteile, z.B. in einer Kugelmühle, hergestellt werden. Eine andere und mehr bevorzugte Möglichkeit besteht darin, dass man die Bestandteile zusammen aufschmilzt, vermischt und homogenisiert, vorzugsweise in einer Extrusionsmaschine, wie einem Buss-Kokneter, und die Masse danach abkühlt und zerkleinert. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, dass die erfindungsgemässen Pulverlacke nach der Extrusion entweder gleich zumindest aber nachdem man sie einige Stunden, beispielsweise 24 bis 48 Stunden, stehen gelassen hat, so hart und spröde werden, dass sie ohne weiteres vermahlen werden können. Die Pulverlackmischungen weisen vorzugsweise eine Partikelgrösse im Bereich von 0,015 bis 500  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 10 bis 75  $\mu\text{m}$ , auf. In manchen Fällen kann es auch zweckmässig sein, zunächst ein Masterbatch aus Teilen des Bindemittels, der Epoxidharze und gegebenenfalls weiterer Komponenten herzustellen, das dann in einem zweiten Schritt mit dem Rest des Bindemittels und den restlichen Bestandteilen zu endgültigen Pulverlackzusammensetzung abgemischt und homogenisiert wird.

Die Pulverlacke werden nach ihrer Applikation auf den zu beschichtenden Gegenstand bei einer Temperatur von mindestens etwa 100°C, vorzugsweise von 120 bis 140°C, gehärtet. Für die Härtung sind im allgemeinen etwa 5 bis 60 Minuten erforderlich. Zur Beschichtung geeignet sind alle Materialien, die bei den zur Härtung erforderlichen Temperaturen stabil sind, insbesondere Keramik und Metall. Das Substrat kann hierbei bereits eine oder mehrere Basislackbeschichtungen aufweisen, die mit dem Pulverlack verträglich sind.

Die Pulverlacke zeigen einen guten Verlauf bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften, guter Wetterresistenz und guter Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien.

Beispiel 1: Herstellung eines Glycidylmethacrylat (= GMA) Homopolymeren



Die radikalische Polymerisation wird mit AIBN ( $\alpha, \alpha'$ -Azo-isobutyronitril) als Initiator durchgeführt. Durch die Wahl der Initiatormenge, der Menge an Kettenabbruchsmittel (im vorliegenden Fall Allylglycidylether) und der Polymerisationstemperatur erreicht man das gewünschte niedrige Molekulargewicht ( $M_w$  resp.  $M_n$ ). Bei dem hier verwendeten Polymerisationsverfahren wird die Hauptmenge der Monomermischung (90%), die gesamte Initiatormenge und die Hauptmenge des Lösungsmittels innert 2 Stunden zur Reaktorvorlage, bestehend aus der restlichen Monomermischung (10%) und dem Rest des Lösungsmittels, zudosiert. Dies erlaubt eine gute Kontrolle der Polymerisationsexothermie und trägt zur reproduzierbaren Einstellung des Molekulargewichts bei. Natürlich sind viele Varianten der Reaktionsführung möglich, wobei der Fachmann leicht die geeigneten Bedingungen bestimmen kann.

Die Polymerisationsapparatur besteht aus einem beheizbaren 3000 ml Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer, Stickstoff-Inertisierung, Dosiervorlage und Dosierpumpe (Schlauchquetschpumpe "Masterflex"). Eine Monomermischung aus 1300,50 g Methacrylsäureglycidylester und 144,50 g Allylglycidylether wird hergestellt. Der Reaktor wird mit 144,50 g dieser Monomermischung und 867,00 g Methoxypropylacetat (MPA, Lösungsmittel) beschickt. Die Dosiervorlage wird mit der restlichen Monomermischung (1300,50 g), 96,50 g MPA und 72,25 g AIBN gefüllt. Das AIBN sollte homogen gelöst sein. Man inertisiert die gesamte Apparatur (inklusive Dosiervorlage) mit Stickstoff,

heizt den Reaktor auf 100°C Innentemperatur (Manteltemperatur 105°C) und beginnt dann mit der Zudosierung. Die Dosiergeschwindigkeit wird so gewählt, dass die Dosierzeit etwa 2 Stunden beträgt. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 100 U/min. Nach der Dosierung wird noch während 2 Stunden bei 100°C unter Stickstoff nachpolymerisiert. Die viskose Lösung wird in Hexan gefällt und das Lösungsmittel abdekantiert. Den schmierigen Rückstand löst man in Aceton und fällt in Wasser. Der Fällungsrückstand wird nochmals aus Aceton/Wasser umgefällt. Das feste Polymer wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es verbleiben 1200,00 g pulverförmiges, farbloses Polymer, das folgende analytische Daten aufweist:

$T_g$ , mit DSC gemessen : 31°C

GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 7147$ ;  $M_n = 2986$

Epoxydgehalt, titrimetrisch: 6,44 val/kg

#### Beispiel 2: Herstellung eines weiteren GMA-Homopolymeren

Nach dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren polymerisiert man:

Monomermischung: 144,50 g Glycidylmethacrylat + 25,50 g Allylglycidylether

Reaktorvorlage: 17,00 g Monomermischung + 102,00 g MPA

Dosierung: 153,00 g Monomermischung + 11,30 g MPA + 8,50 g AIBN

Man gewinnt 158,30 g farbloses, pulverförmiges Polymer, das folgende analytische Daten aufweist:

$T_g$ : 42°C

GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 6099$ ;  $M_n = 1304$

Epoxydgehalt, titrimetrisch: 6.39 val/kg

#### Beispiel 3: Herstellung eines GMA-Copolymeren (Rt 2549/1)

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren polymerisiert man:

Monomermischung: 25,50 g Butylmethacrylat + 127,50 g Glycidylmethacrylat + 17,00 g Allylglycidylether

Reaktorvorlage: 17,00 g Monomermischung und 102,00 g MPA

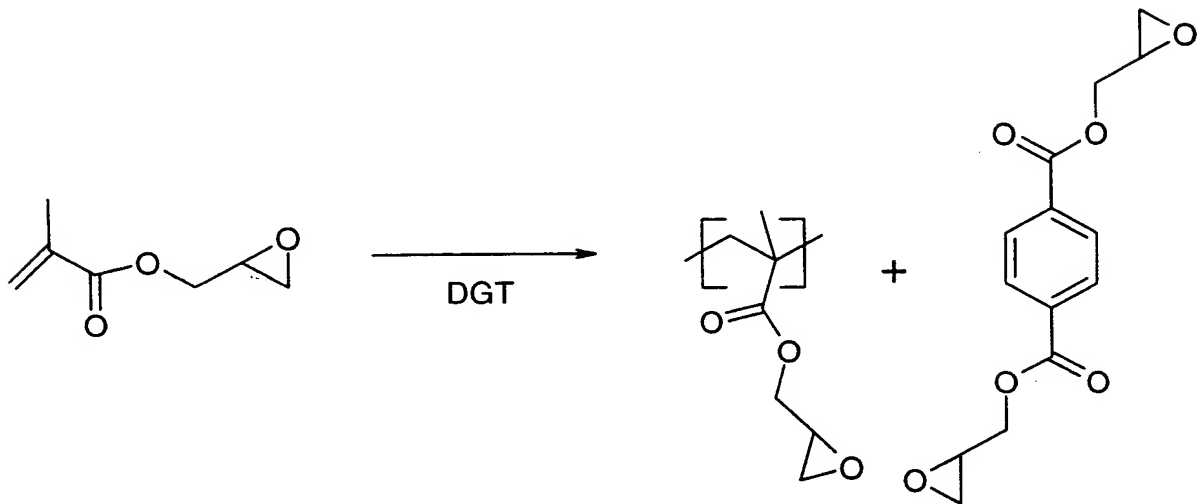
Dosierung: 153,00 g Monomermischung + 11,30 g MPA + 8,50 g AIBN

Die Isolierung des festen Polymers geschieht in leicht abgeänderter Form: Die

Polymerlösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der Rückstand in

Aceton gelöst und dann in Eiswasser gefällt. Man gewinnt 157,00 g eines farblosen, pulverförmigen Polymers, dass folgende analytische Daten aufweist:  
 GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 7182$ ;  $M_n = 1926$   
 Epoxydgehalt, titrimetrisch: 5,47 val/kg

Beispiel 4: Radikalische Polymerisation von GMA in Diglycidylterephthalat (DGT)



200 g Diglycidylterephthalat (DGT) werden in einem 1 l Planschiffkolben vorgelegt. In einem 250 ml Spitzkolben werden 40 g Glycidylmethacrylat (GMA) und 4 g 1,1-Bis-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (50% Lösung = trigonox 29, C50 von AKZO) vorgelegt. Die beiden Kolben werden miteinander verbunden. Der Planschiffkolben wird mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt, bis das DGT geschmolzen ist. Wenn alles DGT geschmolzen ist, wird der 1 l Planschiffkolben zusammen mit dem mit ihm verbundenen 250 ml Vorratskolben insgesamt fünfmal evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Danach wird das Gemisch aus GMA und 1,1-Bis-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan aus dem 250 ml Vorratskolben unter Rühren innerhalb von 20 min zu dem geschmolzenen DGT zudosiert und 3,5 Stunden unter weiterem Rühren reagieren lassen. Beim anschliessenden Abkühlen erstarrt die flüssige Masse.

Ausbeute: 236 g (98%)

GPC (Polystyroleichung):  $M_w = 15700$ ;  $M_n = 8921$



Epoxydgehalt, titrimetrisch: 6.86 val/kg

**Beispiel 5:**

Mit einem Extruder (Laborextruder der Firma PRISM, The Old Stables, England) werden bei einer Temperatur zwischen 60 und 80°C die in der nachfolgenden Tabellen 1a und 1b angegebenen Pulverlackzusammensetzungen homogenisiert. Die Gesamtmenge der Pulverlackzusammensetzung beträgt jeweils ca. 100 bis 200 Gramm. Die abgekühlten Extrudate werden zum fertigen Pulverlack mit einer Partikelgrösse von etwa 40 µm vermahlen.

**Tabelle 1a:** Erfindungsgemässe Pulverlackformulierungen A bis C sowie Vergleichslacke E bis G

Formulierung/ Mengen in [Gew.-%]	Erfindung			Vergleich		
	A	B	C	E	F	G
Uralac P 3485 <sup>1)</sup>	58.98	59.96	90.77	59.08	59.81	59.95
DGT	4.69	3.97	6.01	4.89	---	---
GMA-Polymer aus Beisp. 1	---	1.03	---	---	5.16	---
GMA-Polymer aus Beisp. 2	---	---	1.52	---	---	5.02
GMA-Polymer (6,7eq/kg)	0.80					
DT 3126-1 <sup>2)</sup>	0.50	---	---	1.00	---	---
Benzoin	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Acrylron <sup>3)</sup>	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
TiO <sub>2</sub> -Pigment	33.33	33.33	---	33.33	33.33	33.33

<sup>1)</sup> Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthasäure und Neopentylglycol mit einer Säurezahl von 28 und einer Glasübergangstemperatur Tg von 71°C;

<sup>2)</sup> Alkylammoniumsalz in Polyester;

<sup>3)</sup> Acrylmischpolymerisat als Verlaufsmittel.

**Tabelle 1b:** Erfindungsgemässe Pulverlackformulierungen H bis K und P

Formulierung [Gew.-%]	Erfindung				
	H	I	J	K	P
Polyester <sup>4)</sup>	<i>Uralac</i> <i>P-3485</i> 58.71	<i>Crylcoat</i> <i>801</i> 57.61	<i>Crylcoat</i> <i>D-6210</i> 59.66	<i>Alftalat</i> <i>9952</i> 58.90	<i>Uralac</i> <i>P-3485</i> 59.09
Gemisch DGT / GMA-Polymer	5.76 <sup>5)</sup>	6.86 <sup>5)</sup>	4.81 <sup>5)</sup>	5.57 <sup>5)</sup>	5.38 <sup>6)</sup>
Benzoin	0.20	0.20	0.20	0.20	0.50
Acrylon	1.50	1.50	1.50	1.50	0.20
XB 3126	0.50	0.50	0.50	0.50	1.50
TiO <sub>2</sub> -Pigment	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33

<sup>4)</sup> Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthasäure und Neopentylglycol mit einer Säurezahl und einer Glasübergangstemperatur gemäss der folgenden Tabelle:

Polyester	<i>Crylcoat 801</i>	<i>Crylcoat D-6210</i>	<i>Alftalat 9952</i>
Säurezahl	34	23	27
T <sub>g</sub> (°C)*	73	72	64

\*Erster DSC Lauf.

<sup>5)</sup> Gemisch aus ca. 86 Gew.-% DGT und 14 Gew.-% GMA-Homopolymer mit einem Epoxidgehalt von 6,37 Val pro Kilogramm des Gemisches.

<sup>6)</sup> Gemisch aus DGT und GMA-Homopolymer gemäss Beispiel 4.

Mit Hilfe einer elektrostatischen Sprühpistole werden die Pulverlackzusammensetzungen auf Q-Paneele als Substrat aufgetragen. Danach werden die beschichteten Paneele in einen Ofen gegeben, um den Pulverlack zu schmelzen und auszuhärten. Die Gelierzeit, die Härtungstemperatur und Härtungsdauer sowie die Dicke der erhaltenen Pulverlackbeschichtung sind in den folgenden Tabellen 2a und 2b angegeben, ebenso wie wichtige lacktechnische Eigenschaften der jeweils erhaltenen Beschichtungen.

**Tabelle 2a:** Lacktechnische Eigenschaften der Überzüge der Zusammensetzungen A, B, C und E, F, G

	Erfindung			Vergleich		
	A	B	C	E	F	G
Gelierzzeit <sup>6)</sup> bei 180°C [s]	220	170	90	205	25	20
Härtungsbedingungen	15 min./180°C	15 min./180°C	15 min./180°C	15 min./180°C	15 min./180°C	15 min./180°C
Schichtdicke [µm]	60	53	59	60	59	60
Glanz 60°	94	96	124	87	18	21
Glanz 20°	85	77	117	95	60	65
Gelbwert Yi <sup>7)</sup>	0.2	-0.8	---	-1.2	-1.1	-0.8
Verlauf <sup>8)</sup> [Note]	10	10	12	12	Orangen - haut	Orangen - haut
Schlagverformung, rückseitig <sup>9)</sup> [kg cm]	160	160	160	160	<5	<5
Schlagverformung, vorne [kg cm]	160	160	140	160	80	80
Acetontest, <sup>10)</sup> 1 min. [Note]	3	3	3	5 nicht gehärtet	3	3
Aspekt	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	matt	matt

<sup>6)</sup> Empirische Skala von 0 (sehr gut) bis 18 (Orangenhaut)

<sup>9)</sup> Die Schlagverformung wird bestimmt, indem man einen Stempel mit einem Gewicht von 2 kg, an dessen Unterseite sich eine Kugel von 20 mm Durchmesser befindet, mit der Unterseite voraus aus bestimmter Höhe von hinten (rückseitig) oder von vorne auf die beschichtete Fläche fallen lässt. Der angegebenen Wert ist das Produkt aus dem Gewicht des Stempels in kg und der Versuchshöhe in cm, bei der noch keine Beschädigung der Beschichtung feststellbar ist.

<sup>10)</sup> Nach DIN 53320 Die Probe wird 1min in Aceton gehalten. Das Ergebnis wird gemäss der folgenden fünfteiligen Skala beurteilt: 0 = unverändert; 1 = bremsend, nicht mit dem Fingernagel kratzbar; 2 = schwer kratzbar, evtl. Watte gefärbt; 3 = erweicht, leicht kratzbar; 4 = beginnende Ab- oder Auflösung; 5 = vollständige Auflösung.

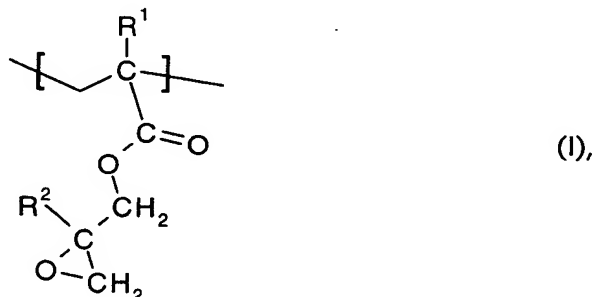
Tabelle 2b: Lacktechnische Eigenschaften der Überzüge der Zusammensetzungen H bis K, P

	Erfindung				
	H	I	J	K	P
Gelierzeit bei 180°C [s]	225	275	180	170	260
Härtungsbedingungen	15 min. / 200°C	15 min. / 200°C	15 min. / 200°C	15 min. / 200°C	15 min. / 180°C
Schichtdicke [µm]	60	55	0	7	46
Glanz 60°	89	95	94	96	95
Glanz 20°	76	88	84	83	85
Gelbwert Yi	-0.4	0.0	-1.0	-1.8	-1.5
Verlauf [Note]	8	8	10	10	10
Schlagverformung, rückseitig [kg cm]	>160	120	>160	>160	>160
Schlagverformung, direkt [kg cm]	>160	>160	>160	>160	>160
Acetontest, 1 min [Note]	3	3	3	3	3
Aspekt	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.

Patentansprüche:

Härtbare Zusammensetzung, enthaltend:

- (A) 80 bis 97,9 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), einer Polyesterkomponente mit einer Säurezahl von insgesamt 10 bis 40 mg KOH pro Kilogramm der Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyestern mit freien Carboxylgruppen;
- (B) 0,2 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), einer Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren oder Copolymeren, die jeweils einen Epoxidgehalt von mindestens 3 Äquivalenten pro Kilogramm und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 800 bis 20000 aufweisen und die gleiche oder verschiedene wiederkehrende Strukturelemente der Formel (I) enthalten:



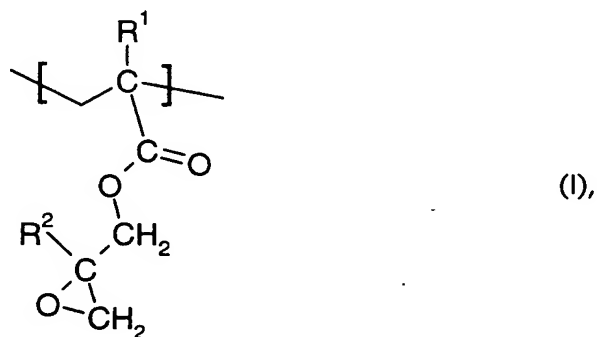
worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen; sowie

- (C) eine Komponente, bestehend aus einer oder mehreren monomeren Polyglycidylverbindungen mit einem Epoxidgehalt von mindestens 4 Äquivalenten pro Kilogramm und einem Molekulargewicht von maximal 600, wobei die Menge der Komponente (C), angegeben in Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), der Differenz zwischen 100 und der Summe der auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) bezogenen Prozentgehalte der Komponenten (A) und (B) entspricht; und
- (D) einen Beschleuniger für die Reaktion von Epoxidgruppen und Carboxylgruppen.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, die 85 bis 96, insbesondere 88 bis 95 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), von Komponente (A) enthält.
3. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der die Polyesterkomponente (A) eine Säurezahl von insgesamt 22 bis 38 mg KOH pro Kilogramm der Komponente aufweist.
4. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die Polyester, die die Polyesterkomponente (A) bilden, ein Molekulargewicht von 4000 bis 15000, insbesondere von 6500 bis 11000 (Gewichtsmittel Mw aus GPC-Messung mit Polystyroleichung) und eine Glasumwandlungstemperatur (Tg) von 35 bis 120 °C, vorzugsweise von 50 bis 90 °C aufweisen.
5. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der die Polyester, die die Polyesterkomponente (A) bilden, auf Neopentylglycol und/oder Trimethylolpropan als wesentlichen alkoholischen Monomerbestandteilen sowie auf Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Trimellitsäure als wesentlichen Säuremonomerkomponenten basieren.
6. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, die 0,7 bis 2, insbesondere 0,7 bis 1,8 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), von Komponente (B) enthält.
7. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Komponente (B) 5 bis 50, insbesondere 7,5 bis 25 Prozent des Gesamtgewichts der Komponenten (B) und (C) ausmacht.
8. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Komponente (B) aus einem oder mehreren Polymeren oder Copolymeren besteht, die jeweils einen Epoxidgehalt von mindestens 5 , bevorzugt von mindestens 6 Äquivalenten pro Kilogramm aufweisen.

9. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der die Polymere und Copolymere, die die Komponente (B) bilden ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 1000 bis 10000 aufweisen.

10. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der die Komponente (B) aus Polymeren gebildet ist, die im wesentlichen aus gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel (I) bestehen:



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen.

11. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, bei der  $\text{R}^2$  in Formel (I) für ein Wasserstoffatom steht.

12. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, die 0,1 bis 38, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), von Komponente (C) enthält.

13. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, bei der die Komponente (C) aus einer oder mehreren Polyglycidylverbindungen mit einem Epoxidgehalt von mindestens 5 , bevorzugt von mindestens 6 Äquivalenten pro Kilogramm besteht.

14. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, bei der die Komponente (C) aus einer oder mehreren monomeren Polyglycidylverbindungen besteht, ausgewählt aus

Trimellitsäuretriglycidylester, Triglycidylisocyanurat, Hexahydroterephthalsäurediglycidylester, insbesondere trans-Hexahydroterephthalsäurediglycidylester, Hexahydroisophthalsäurediglycidylester, Hexahydrotrimellitsäuretriglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester und Cyclohexan-dimethanoldiglycidylether.

15. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, bei der der Epoxidgehalt der Komponenten (B) und (C) zusammen mindestens 5 , bevorzugt mindestens 6 Equivalente pro Kilogramm beträgt.

16. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, bei der das molare Verhältnis von Glycidylgruppen zu Carboxylgruppen in der Zusammensetzung 1,3:1 bis 1:1 beträgt.

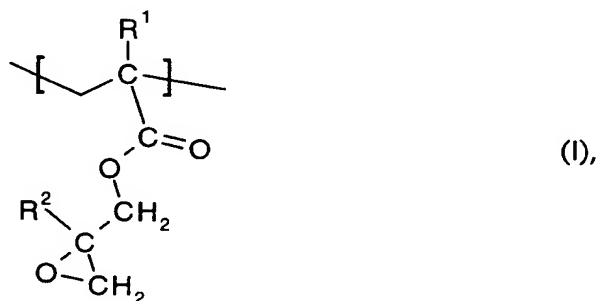
17. Pulverlackzusammensetzung auf Basis einer härtbaren Zusammensetzung gemäss den Ansprüchen 1 bis 16.



Zusammenfassung:

Härtbare Zusammensetzungen, enthaltend:

- (A) 80 bis 97,9 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), einer Polyesterkomponente mit einer Säurezahl von insgesamt 10 bis 40 mg KOH pro Kilogramm der Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polyestern mit freien Carboxylgruppen;
- (B) 0,2 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), einer Komponente, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren oder Copolymeren, die jeweils einen Epoxidgehalt von mindestens 4 Equivalenten pro Kilogramm und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von 800 bis 20000 aufweisen und die gleiche oder verschiedene wiederkehrende Strukturelemente der Formel (I) enthalten:



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen; sowie

- (C) eine Komponente, bestehend aus einer oder mehreren monomeren Polyglycidylverbindungen mit einem Epoxidgehalt von mindestens 4 Equivalenten pro Kilogramm und einem Molekulargewicht von maximal 600, wobei die Menge der Komponente (C), angegeben in Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C), der Differenz zwischen 100 und der Summe der auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) bezogenen Prozentgehalte der Komponenten (A) und (B) entspricht; und
- (D) einen Beschleuniger für die Reaktion von Epoxidgruppen und Carboxylgruppen, eignen sich insbesondere als Pulverlacke.

